

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(CHIMIE INDUSTRIELLE)

PAR

Robert SILZER

Ingénieur diplômé de l'Ecole de Chimie de Mulhouse (Alsace).

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SYNTHÉTIQUES DANS LA SÉRIE DES PHTALÉINES
ET BENZÉINES DES HYDROQUINONES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 Décembre 1910, devant la Commission d'examen :

MM. LÉO VIGNON *Président.*

F. COUTURIER
L. MEUNIER } *Examineurs.*

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1910

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(CHIMIE INDUSTRIELLE)

PAR

Robert SILZER

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Ecole de Chimie de Mulhouse (Alsace).

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SYNTHÉTIQUES DANS LA SÉRIE DES PHÉNALÉINES
ET BÉNZÉINES DES HYDROQUINONES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Décembre 1910, devant la Commission d'examen :



MM. Léo VIGNON . . . *Président.*
F. COUTURIER. . . }
L. MEUNIER . . . } *Examineurs.*

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

—
1910

UNIVERSITÉ DE LYON. — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, *, I. ☉.

Correspondant de l'Institut.

Assesseur

M. VIGNON, *, I. ☉.

Professeur honoraire

M. LAFON, *, I. ☉.

Professeurs

MM. ANDRÉ, O. *, I. ☉. *Astronomie approfondie.*

Correspondant de l'Institut et du Bureau des Longitudes.

BARBIER, O. *, I. ☉. *Chimie générale.*

GOUY, *, I. ☉. *Physique.*

Correspondant de l'Institut.

GÉRARD, *, I. ☉, ☿. *Botanique.*

DUBOIS, *, I. ☉. *Physiologie générale et comparée.*

DEPÉRET, * I. ☉. *Géologie.*

Correspondant de l'Institut.

KOEHLER, *, I. ☉. *Zoologie.*

OFFRET, I. ☉. *Minéralogie théorique et appliquée.*

VIGNON, *, I. ☉. *Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.*

FLAMME, I. ☉. *Mathématiques appliquées.*

VESSIOT, I. ☉. *Mathématiques pures.*

LE VAVASSEUR, I. ☉. *Calcul différentiel et intégral.*

Professeurs adjoints

MM. VAUTIER, I. ☉. *Physique.*

RIGOLLOT, I. ☉. *Physique industrielle.*

COUTURIER, I. ☉. *Chimie appliquée.*

Professeur adjoint honoraire

M. AUTONNE, *, I. ☉, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées,
à Châteauroux.

Chargés de cours et Maîtres de conférences

MM. RICHE, I. ☉. *Géologie.*

COUVREUR, I. ☉. *Physiologie.*

RAY, I. ☉. *Botanique.*

THOVERT. *Physique.*

VANEY, I. ☉. *Zoologie.*

LOCQUIN. *Chimie générale.*

MERLIN, A. ☉. *Astronomie.*

MEUNIER A. ☉. *Technologie des industries chimiques*

CONTE, I. ☉. *Zoologie appliquée et Zootechnie.*

BEAUVERIE, I. ☉. *Botanique agricole.*

ROMAN, I. ☉. *Géologie et minéralogie agricoles.*

CHIFFLOT, I. ☉. *Géographie botanique.*

WIERNBERGER, A. ☉. *Mathématiques générales.*

MAYET, I. ☉. *Anthropologie.*

Secrétaire

M. BAYLE, I. ☉

Ce travail a été fait pour la plus grande partie à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse (Alsace), au laboratoire de M. le Directeur Noelting, sous la direction de M. le professeur Kehrmann.

Il a été achevé à l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon, dont le Directeur, M. Vignon, a bien voulu s'intéresser à nos recherches.

Les résultats essentiels en ont déjà été publiés dans le Liebigs Annalen der Chemie, volume 372, pages 332 et 339.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552405_0007

RECHERCHES SYNTHÉTIQUES
DANS LA SÉRIE DES
PHTALÉINES ET BENZÉINES
DES HYDROQUINONES

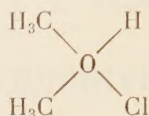
HISTORIQUE

C'est un fait connu et résultant d'observations déjà anciennes qu'un certain nombre de corps formés seulement de carbone, hydrogène et oxygène, entre autres les fluorescéines, les amines les corps du groupe des flavones, sont capables de donner avec des acides des produits d'addition, des sels.

On est resté longtemps sans chercher à déterminer de quelle façon cette addition pouvait se manifester dans la formule de constitution. Les premiers essais dans cette voie conduisirent à attribuer cette capacité d'addition à l'oxygène en supposant que de divalent il deviendrait tétravalent. Cette hypothèse est due à Friedel¹ qui a étudié le composé formé par la combinaison de l'éther méthylique et de l'acide chlorhydri-

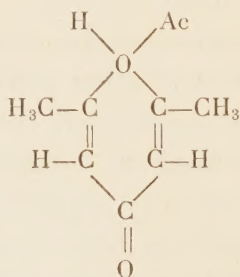
¹ *Bull. Soc. Chim.*, 24, 166, 241.

que, composé auquel Würtz¹ donna aussi plus tard la formule :



Malheureusement les chimistes n'apportèrent pas beaucoup d'attention, ni à ces publications, ni aux quelques discussions d'ordre physicochimique engagées au sujet de ces corps, et on pourrait dire, qu'en général, ils ont considéré cette hypothèse de la tétravalence de l'oxygène plutôt comme fantaisiste que comme sérieuse et acceptable.

En 1859 seulement, Collie et Tickle², remirent cette question en discussion par leurs publications sur la diméthylpyrone. Ils ont émis l'avis que la facilité de solubilité de ce corps dans les acides, déjà observée par Feist³ repose sur la formation de sels bien caractérisés et cristallisables auxquels ils ont donné la formule :



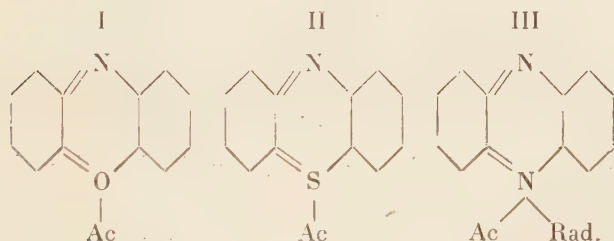
¹ Würtz, *Atom Théorie*.

² *I. Ch. Soc.*, 1899, 710.

³ *Berl. Ber.*, 25, 1.068.

Ces publications ont conduit Kehrman¹ à faire remonter le caractère colorant des oxazines à la tétravalence de l'oxygène.

Dans une publication ultérieure², le même auteur admet que les matières colorantes des catégories des azoxines et des thiazines se rattachent aux sels de phénoxonium et de phénazthionium I et II, de même façon que les azines (en particulier la safranine, l'aposafranine, l'induline, etc.) se rattachent aux sels de phénazonium III.

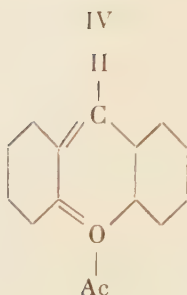


Ces trois formules représentent les types originaux de ces trois catégories.

L'auteur indique en outre, dans le même travail, qu'il est fort vraisemblable que les propriétés colorantes des substances appartenant aux catégories de la pyronine, de la rosamine, de la rhodamine et de la phthaléine de type IV.

¹ *Berl. Ber.* 32, 2.601 (1899).

² *Liebigs Ann.*, I, 322 (1902).



dérivent aussi de la tétravalence de l'oxygène.

Presque en même temps, Werner, dans son travail sur les composés du carboxonium¹, a trouvé et étudié les sels du Xanthidrol IV. Il a aussi considéré ce corps comme celui dont dérivent les pyronines, les rosamines et les rhodamines, qui ne seraient ainsi pas autre chose que les dérivés aminés ou hydroxylés de ce corps IV.

Dans la suite, ces questions furent étudiées par un grand nombre de savants : Richard Mayer A. G. Green, Hewitt, Werner, Decker, v. Baeyer, Noelting, Liebig, et beaucoup d'autres, tandis que Kehrmann et ses collaborateurs, Dengler et Scheunert continuaient leurs travaux en vue de vérifier la proposition signalée plus haut.

Dans leurs publications², ils n'ont pas seulement apporté la preuve que les sels de carboxonium (ou xanthidrole, formule IV), trouvés par Werner et Fosse, sont les corps dont dérivent les pyronines, rosamines et rhodamines, parce que ces produits présen-

¹ *Berl. Ber.*, 34, 3.360 (1901).

² *Berl. Ber.*, 41, 14 et *Berl. Ber.*, 42, 5.

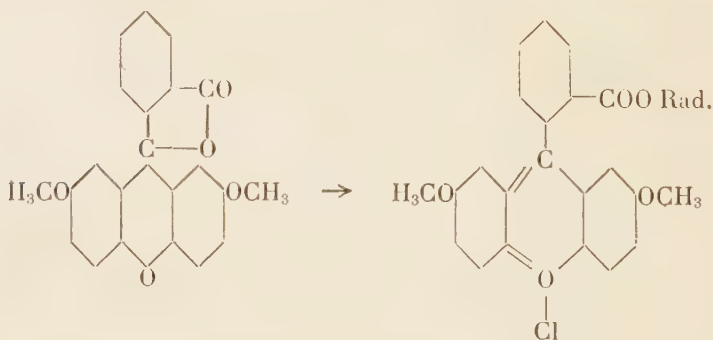
tent toutes les réactions caractéristiques des composés du carboxonium, mais ils ont montré aussi qu'il y a un parallélisme frappant entre les propriétés des trois catégories de corps dérivés de l'azoxonium (I), de l'ozothionium (II) et du carboxonium (IV), les différences entre ces trois catégories étant des différences de degré plutôt que des différences de principe.

THÉORIE

La raison première du travail que nous allons exposer nous fut donnée par la publication de Green et King¹.

Green et King ont découvert que la fluorescéine et ses homologues, puis le fluorane dichloré peuvent être étherifiés par l'alcool et l'acide sulfurique concentré avec rupture de la liaison lactonique et en donnant des sels d'oxonium qui sont hydrolisés par l'eau.

Ils ont montré ensuite que l'éther diméthylque de l'hydroquinonephthaléine de Richard Mayer², qui donne aussi des sels d'oxonium très instables, se laisse également étherifier :



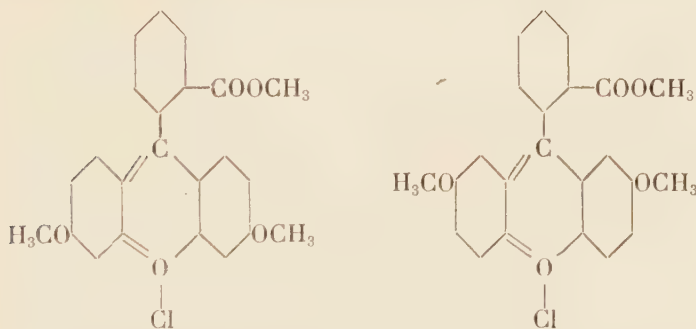
¹ *Ber. d. d. chem. Ges.*, 40, 3,724 (1907).

² *Ber. d. d. chem. Ges.*, 38, 1,329 (1905).

Quant au triéther, ils en ont seulement obtenu le chlorozincate, qu'ils indiquent comme étant soluble dans l'eau, en donnant une solution limpide et bien colorée, qui n'est pas stable parce qu'elle se décompose par hydrolise.

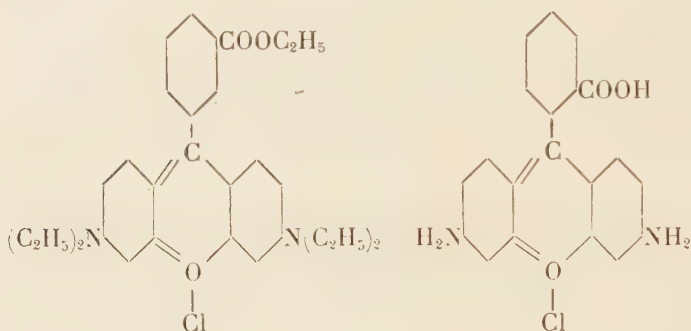
Or, les propriétés ainsi déterminées par Green et King sont complètement en contradiction avec les expériences faites sur le triméthyléther de la fluorescéine, isomère du précédent et obtenu par Kehrmann et Dengler, à l'occasion de leurs études sur les phtaléines.

Le caractère nettement basique de celui-ci pouvait faire supposer que le triméthyléther de l'hydroquinone-phtaléine aurait les mêmes propriétés.



Cette différence imprévue, puis le fait que Green et King n'ont obtenu que le chlorozincate (sel double) du triméthyléther (lequel est peu apte à permettre la détermination de ses propriétés) et non pas un sel simple de cet éther; enfin, leurs descriptions insuffisamment complètes nous ont engagé à répéter les expériences de Green et King et à chercher à obtenir l'éther lui-même.

Aussi, nous avons supposé que, par l'éthérisation, les propriétés de ce colorant devaient présenter plutôt un changement dans le sens d'une augmentation de leur capacité, de leur richesse, comme c'est le cas chez les rhodamines, en comparaison surtout avec la rosamine carboxylée.



Le triéther de l'hydroquinonephthaléine une fois obtenu, nous avons étudié ses propriétés et nous avons trouvé effectivement qu'il présente vraiment la propriété de donner des sels qui sont un peu hydrolysés par l'eau, mais qui sont très vite saponifiés, contrairement à l'éther analogue et isomère de la fluorescéine.

Il parut intéressant de déterminer les conditions qui influent sur la basicité de l'oxygène, et surtout de faire connaître celles qui augmentent cette basicité, et par suite la stabilité des colorants dérivés de l'oxygène.

C'est pourquoi, après ces observations, nos expériences ont eu pour but d'obtenir des dérivés de ce corps, qui soient plus stables vis-à-vis de l'eau, et qui se présentent comme de véritables matières colorantes.

Comme nous avons cherché surtout à augmenter la basicité de ces corps, nous avons dû rechercher dans quelle mesure cette basicité était modifiée et accrue par l'éthérification progressive; c'est pourquoi aussi nous avons surtout étudié les réactions de ces corps en présence des alcalis faibles, tels que le bicarbonate et l'acétate de soude.

Nous nous sommes laissé conduire ensuite par la pensée que les benzéines, qui sont aussi de même composition en raison de l'absence du groupement carboxylique, devaient posséder une basicité plus grande que les phtaléines. C'est pourquoi nous avons fait porter aussi nos observations sur les benzéines.

La grande différence des résultats obtenus, dans le cours de nos expériences, avec les dérivés de l'hydroquinonephtaléine et avec ceux de la fluorescéine nous incita à rechercher si la basicité est dépendante de l'occupation de la position para de l'atome de carbone fondamental, et dans quelle mesure. De là résultent les études des tolhydroquinonephtaléines et des tolhydroquinonebenzéines.

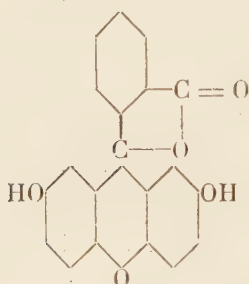
Conformément à cet aperçu, nous décrivons successivement les résultats de nos recherches sur ces deux catégories de matières colorantes : sur les phtaléines d'abord, sur les benzéines ensuite.

Ces résultats sont les suivants.

I

PHTALÉINES

Hydroquinonephtaléine.

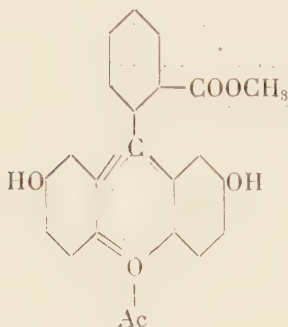


On sait déjà que l'hydroquinonephtaléine donne des sels d'oxonium très instables, qui sont totalement dissociés par l'eau, même agissant en faible quantité.

La solution alcaline, violette au début, est immédiatement décolorée par le moindre excès d'alcali.

Avec les acides, l'hydroquinonephtaléine donne des sels de couleur orangé rougeâtre ; ils ne sont pas fluorescents et n'ont aucune saveur, contrairement à ceux donnés par les éthers suivants.

**Ether monométhyllique
de l'hydroquinonephthaléine.**



Il donne des sels très stables, colorés en rouge foncé. La basicité est effectivement augmentée par la neutralisation du groupement carboxylique. On observe que, sous l'action de l'eau, il n'y a qu'une très légère hydrolyse, et les solutions obtenues ont une saveur amère très marquée.

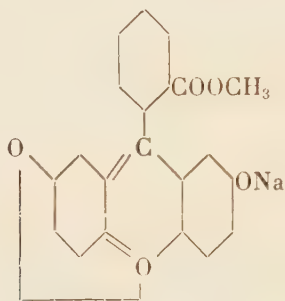
La solution alcaline est rouge violet, et, à la température ordinaire, elle n'est guère modifiée par un excès d'alcali, qui n'agit que lentement et par saponification.

Par l'action de l'acétate ou du bicarbonate de soude, la solution rouge des sels précipite une base de couleur brun foncé sous une forme presque gélatineuse. Ce précipité donne, à froid dans l'alcool, une solution verte qui se décolore bientôt, même à température ordinaire.

Par cette dernière propriété, cet éther se rapproche beaucoup de l'hydroquinonebenzéine qui donne aussi une coloration semblable pour la base. L'influence du

groupement carboxyle est annihilée par l'éthérification, l'éther donnant une réaction analogue à la benzéine, produit sans carboxyle.

La soude caustique donne une solution violet foncé, renfermant sûrement un composé métallique de la constitution indiquée ci-dessous.



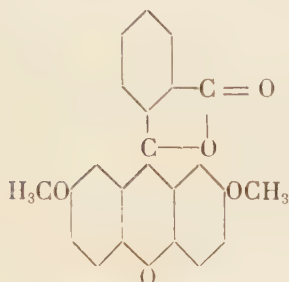
Mais elle se décolore bientôt, même à froid, en se saponifiant, et la phtaléine lactonique se précipite.

La base, obtenue par action d'un acétate ou d'un bicarbonate alcalin, est facilement soluble en acide étendu et redonne alors les solutions rouges des sels d'éther.

Si cette base précipitée est chauffée, une saponification se produit qui donne l'hydroquinonephtaléine incolore.

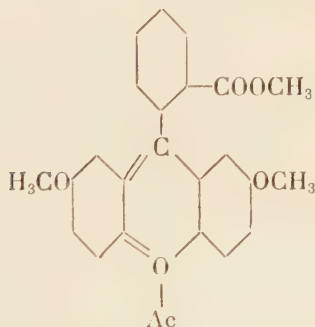
Les tentatives que nous avons faites pour obtenir l'éther sous forme incolore sont restées sans succès. La forme colorée est analogue à l'éther coloré de l'hydroquinonebenzéine décrit plus loin.

Diméthylhydroquinonephtaléine.



Cette phtaléine déjà connue est incolore; elle donne des sels très instables qui sont dissociés par un grand excès d'eau; ces sels sont rouges et sans aucune saveur.

**Ether méthylique
de la diméthylhydroquinonephtaléine.**



On ne peut l'obtenir que sous forme de ses sels qui sont rouges et ont une saveur légèrement amère; ils sont facilement solubles dans l'eau acidulée. La

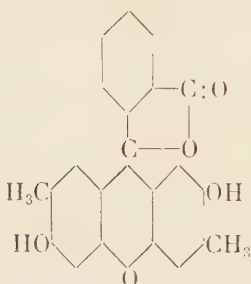
solution rouge obtenue est tout d'abord très limpide, mais, au bout d'un certain temps elle devient trouble et il se produit un précipité de diméthylhydroquinone-phtaléine sous forme de petits cristaux incolores.

Comme chez le monoéther de l'hydroquinonephtaléine, le moindre excès d'alcali occasionne la saponification complète de cet éther. C'est pourquoi toutes les tentatives d'obtenir sa forme incolore, sa forme de carbinol, sont restées sans succès.

Même les alcalis les plus faibles ne livreront que le lactone du diéther, c'est pourquoi je dus me contenter d'en établir les propriétés et de faire les analyses de leurs formes de sels.

TRAVAIL ORIGINAL

Toluhydroquinonephtaléine.

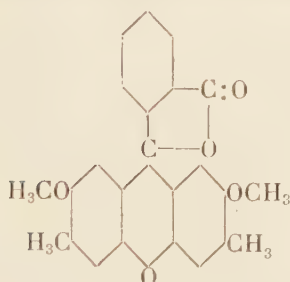


Formée par la condensation de la toluhydroquinone et de l'anhydride phtalique, elle donne des sels d'oxonium de couleur orangé rougeâtre, dont les solutions présentent une stabilité plus grande que celles obtenues avec son homologue inférieur.

Quoique les différences de propriétés de ces deux catégories de corps se manifestent surtout dans leurs éthers, l'augmentation de basicité est déjà ici très nette.

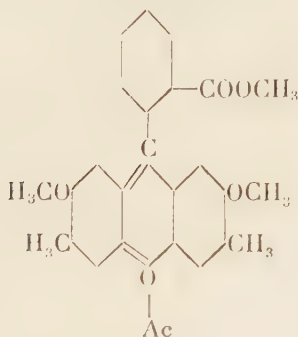
Vis-à-vis des acides et des alcalis, ce corps se comporte de la même façon que l'hydroquinonephtaléine.

Diméthyltoluhydroquinonephtaléine.



Elle ne présente aucune réaction particulière nouvelle qui puisse la distinguer sensiblement de l'éther correspondant de l'hydroquinonephtaléine et est plutôt d'un intérêt théorique.

Ether méthylique de la diméthyltoluhydroquinonephtaléine.



Il présente des propriétés très intéressantes.

Il se dissout dans l'eau sans aucune hydrolise, en donnant une solution rouge intense qui reste limpide et peut se conserver longtemps sans altération.

Comme les sels d'ammonium, les sels de cet éther ont une saveur extrêmement amère, prouvant l'analogie de l'éther avec les sels des bases les plus caractéristiques d'ammonium.

Ce sont de véritables matières colorantes basiques par lesquelles le coton tanné est teint en brun vif.

Un échantillon de coton teint de cette façon ayant été soumis à un lavage intensif au savon, la couleur a persisté, n'ayant rien perdu de son éclat.

Une addition de bicarbonate de soude aux solutions aqueuses de ces sels leur donne seulement une teinte plus verte, mais sans modifier leur saveur amère, et sans donner de précipité immédiat.

En agitant avec le chloroforme, celui-ci prend une teinte jaune vert.

Les acides les plus étendus redonnent immédiatement les sels rouges. Les solutions alcalines chauffées se décolorent en se saponifiant. On n'a pas réussi à obtenir la forme incolore de la base carbinolique.

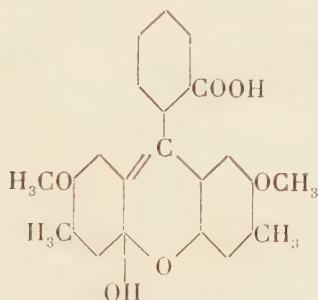
Les deux radicaux méthyliques du groupement toluhydroquinone augmentent donc très sensiblement les propriétés basiques de ce corps et accentuent la stabilité de la forme « onium » de façon très nette.

Ces radicaux méthyliques occupent les positions para du carbone fondamental.

Mais, comme on l'a démontré, cette augmentation de basicité n'est pas due aux groupements méthyliques

eux-mêmes, mais seulement au fait que la position para du carbone fondamental est occupée par un radical ou groupement quelconques.

La base verte ne peut pas avoir d'autre constitution que la suivante :



si l'on n'ose pas indiquer que la base d'oxonium est libre, formule qui est encore une cause d'analogies avec la base trouvée par Noelting et Philipp¹ dans la catégorie du diphenylméthane.

II

BENZÉINES

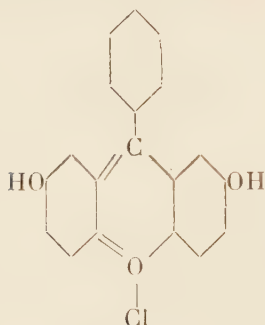
La préparation de la benzéine nous a présenté d'abord de grandes difficultés, parce qu'avec le trichlorure de benzéine on n'en obtient que de très faibles quantités. Le rendement est minime, même dans les conditions considérées comme les meilleures.

¹ *Ber. d. d. chem. Ges.*, 41, 579.

Mais ce rendement est devenu important lorsque nous avons utilisé l'aldéhyde benzylique agissant sur l'hydroquinone. Nous avons obtenu d'abord l'exanthène qui, par oxydation, donne la matière colorante.

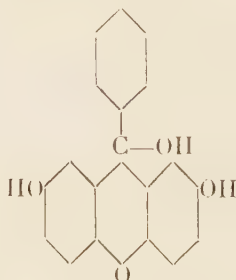
Les résultats de nos études sur les benzéines sont les suivants :

Hydroquinonebenzéine.

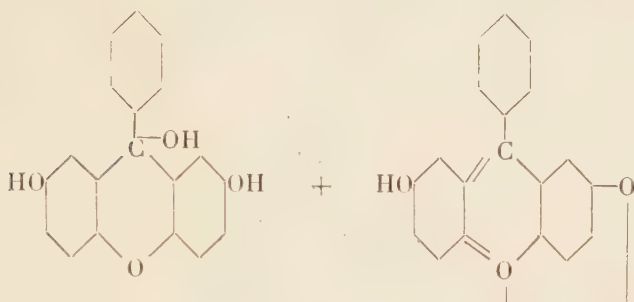


Elle existe sous deux formes comme base, l'une colorée et l'autre incolore, toutes deux instables, et se transformant facilement l'une dans l'autre. Elle donne des sels couleur rouge sang qu'une faible proportion d'eau suffit pour hydroliser.

La forme incolore de la base est, en tous cas, le carbinol.

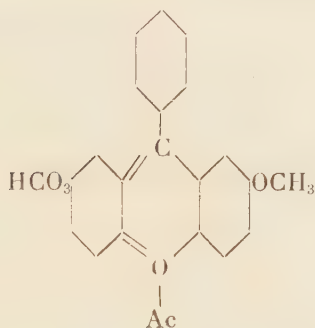


la forme colorée est une quinehydrone, certainement :



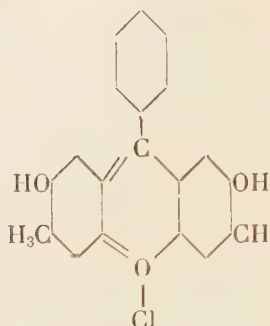
Avec les alcalis, l'hydroquinonebenzéine donne une solution violette, qui se décolore rapidement.

Diméthylhydroquinonebenzéines.



Elle est stable comme le carbinol incolore et donne des sels excessivement solubles, qui sont totalement hydrolysés par l'eau. La solution n'a pas de saveur amère. Aucune forme colorée de la base n'a pu être observée.

Toluhydroquinonebenzéine.

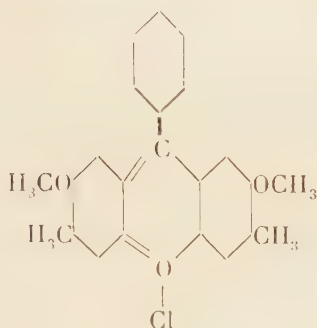


On reconnaît encore ici l'influence de la position para. La base existe aussi sous deux formes, l'une colorée, très stable, et l'autre incolore. La dernière renferme, sans aucun doute, le carbinol, la première a probablement la composition d'une molécule d'anhydride quinonique et d'une de carbinol, comme dans la formule chez l'hydroquinonebenzéine.

Teinture.

Les sels de la tolhydroquinonebenzéine sont de véritables matières colorantes teignant le coton mordancé au tannin en un brun un peu moins jaune que le fait l'éther diméthylméthylique de la tolhydroquinonephthaléine et aussi solide au lavage et au savon.

Diméthyltoluhydroquinonebenzéine.



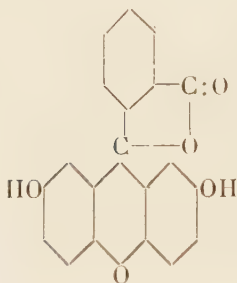
Contrairement aux dérivés de l'hydroquinone, ce composé est très basique et donne des sels très stables de couleur orangé rougeâtre.

Par l'action d'un alcali, on obtient d'abord un précipité de la base, de couleur verte, soluble dans le chloroforme; mais cette base verte est moins stable que celle donnée par l'éther triméthylque de la toluhydroquinonephthaléine et se transforme rapidement en un composé incolore, qui est sûrement le carbinol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I

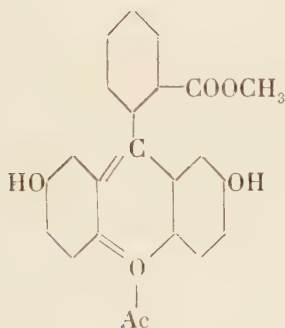
Hydroquinonephthaléine.



Elle a été préparée suivant les indications données par Eckstrand (*Ber. d. d. chem. Ges.* 11.714); en apportant de légères modifications à la méthode de condensation, le rendement a pu être encore augmenté.

A cause de leur instabilité vis-à-vis de l'eau, les sels ne peuvent être obtenus qu'à partir de leurs solutions alcooliques, précipitées par les acides. Vis-à-vis des alcalis, ces sels se présentent comme leur carbinol lactonique. La solution en est d'abord violette, pour se décolorer ensuite.

**Sels de l'éther
méthylique de l'hydroquinonephtaléine.**



Green et King avaient déjà obtenu cet éther sous forme de chlorhydrate, en faisant réagir l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique sur l'hydroquinonephtaléine; ils l'avaient aussi analysé.

Nous avons obtenu cet éther par un autre procédé. C'est le produit unique de la réaction de l'hydroquinonephtaléine sur le diméthylsulfate dans une solution de nitrobenzol.

Les réactions obtenues avec l'éther ainsi préparé sont entièrement conformes à celles données par l'éther de Green et King.

Résumé de la préparation. — On mélange une molécule de diméthylsulfate dans la quantité de nitrobenzol suffisante pour que la phtaléine reste dissoute, à la température de 100 degrés, et on fait digérer le mélange pendant quelques jours au bain-marie. La

masse cristalline qui se forme dans le nitrobenzol est ensuite refroidie, filtrée et lavée avec un mélange à parties égales de nitrobenzol et d'éther ordinaire. Une partie, qui est du sulfate d'hydroquinonephthaléine non altéré, reste sur le filtre; la plus grande partie passe dans la solution, de couleur rouge. Par un excès d'éther ordinaire, on obtient le méthylsulfate de l'éther sous forme de précipité cristallin.

Afin de le purifier, cet éther a été dissous dans l'eau, puis régénéré sous forme de chlorhydrate par addition de chlorure de sodium. Ce chlorhydrate est facilement soluble dans l'eau un peu acidulée et tiède, et il recristallise si on ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré.

On obtient ainsi un chlorhydrate pur pour l'analyse sous forme de petites aiguilles rouges.

Préparation du platinechlorhydrate. — Une solution fraîchement préparée du chlorhydrate précédent est filtrée directement dans une solution d'acide platinechlorhydrique. Il se forme un précipité amorphe qui, au bout de quelques heures, cristallise en rouge grenat. Ce sel double est peu soluble dans l'eau. On le filtre, le lave à l'eau acidulée, puis le sèche dans un dessiccateur renfermant de la chaux sodée pour absorber l'acide chlorhydrique.

Dosage du platine. — Une certaine quantité de ce sel double desséché de la manière indiquée jusqu'à ce que son poids reste constant est pesée, puis calcinée. On dose le platine restant.

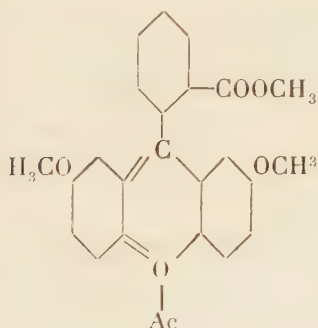
0 gr. 1579 de sel double ont donné 0 gr. 0275 de Pt.
Pour une molécule $(C^{24}H^{15}O^5)_2Pt.Cl^6$, on a ainsi :

Platine calculé	17,69 o/o
— trouvé	17,41 o/o

Après les observations faites au sujet de l'hydroquinonebenzéine, il est permis de supposer que la forme colorée de la base a une constitution analogue à une quinhydrone, mais il doit être certainement impossible, à cause de son instabilité, de l'obtenir à un degré de pureté suffisant pour en permettre l'analyse.

Réaction de l'acide sulfurique. — La solution rouge du chlorhydrate dans l'acide sulfurique devient un peu plus foncée si on l'étend d'eau.

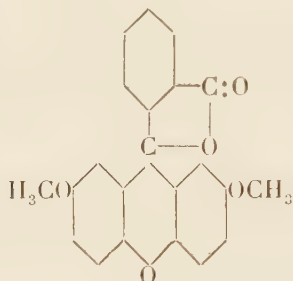
Sels de l'éther méthylique de la diméthylhydroquinonephtaléine.



Green et King n'ont obtenu aucun sel simple, mais seulement un sel double, le chlorozincate, qui n'est

pas apte à permettre de détermination des propriétés de ces corps.

Nous avons obtenu d'abord l'azotate simple en procédant ainsi : en étherifiant par l'iodure de méthyle la solution alcaline violette de l'hydroquinonephthaléine, nous avons obtenu la diméthylhydroquinonephthaléine sous forme lactonique incolore.



Ce corps ne présente rien de particulier et nous n'y insisterons pas davantage. Après filtration et purification par cristallisation dans un mélange de benzol et d'alcool, nous l'avons dissous dans l'alcool méthylique, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et, en chauffant au bain-marie, nous avons fait passer un vif courant de gaz chlorhydrique sec. La solution alcoolique prend une teinte orangée très foncée.

Le chlorhydrate de l'éther, ainsi formé, est beaucoup trop soluble pour qu'on puisse l'isoler facilement sous forme solide ; mais il n'en est pas de même de l'azotate qui, dans ce cas est, par exception, moins soluble.

On met dans une cuvette la solution alcoolique addi-

tionnée de glace et d'azotate de sodium solide en excès, de façon à avoir une solution aussi concentrée que possible.

Tout en remuant, on dirige par la trompe un courant d'air sur la surface de la solution alcoolique. Au bout de quelques instants, l'alcool est suffisamment chassé pour que l'azotate se forme et se sépare sous forme de petits cristaux jaune rougeâtre qui augmentent à mesure que l'alcool s'évapore.

La solution aqueuse finale ne retient qu'une faible quantité d'azotate. Celui-ci est filtré lavé à l'eau acidulée par l'acide azotique, puis séché sur la soude caustique.

Il se dissout dans l'eau pure en donnant une solution limpide, qui se trouble légèrement au bout de quelques heures. L'addition de quelques gouttes d'acide empêche ce trouble de se produire et maintient la solution limpide et inaltérée pendant plusieurs semaines.

La solution aqueuse n'est pas immédiatement décolorée par l'acétate de sodium, mais elle l'est par des alcalis plus forts.

On peut obtenir le chlorhydrate à l'aide de l'azotate, en le dissolvant dans l'alcool à 50 degrés et en ajoutant de l'acide chlorhydrique en excès. Le chlorhydrate apparaît bientôt en petits cristaux rouges.

Avec l'acide sulfurique on obtient un sulfate. La basicité de ce corps est même assez forte pour donner un véritable sel rouge orange avec l'acide bichromique.

C'est donc une matière colorante basique, mais sa résistance à l'égard de l'eau de la solution n'est pas suffisante pour permettre de la classer au point de vue industriel parmi les matières colorantes.

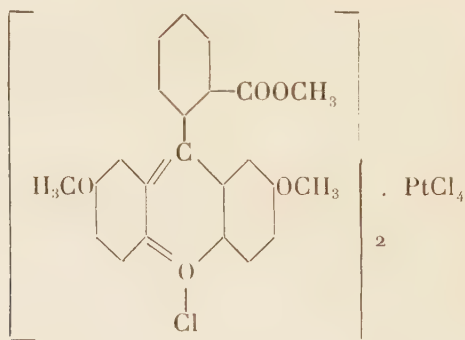
Dosage du C de l'H et du Pt dans la chloroplatinate.

On a filtré quelques grammes de chlorhydrate dans une solution claire d'acide chloroplatinique. Le précipité cristallin obtenu est filtré au bout de quelque temps, puis lavé à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique ; on le dessèche ensuite, à l'air d'abord, puis dans l'étuve à air chaud, à la température de 110 degrés.

0 gr. 1110 de ce chloroplatinate ont donné :

0 gr. 1938 de CO^2
 0 gr. 0338 de H^2O
 0 gr. 0190 de Pt.

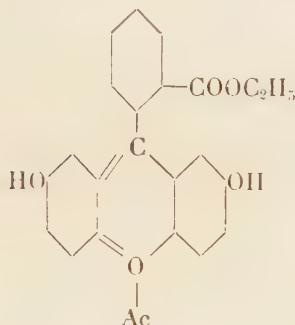
En calculant sur le sel : $\text{C}_{23} \text{H}_{19} \text{O}_{5/2} \text{Pt. Cl}_6$.



on a obtenu :

	C	H	Pt.
Quantités calculées. .	47,66 0/0	3,27 0/0	16,83 0/0
Quantités trouvées . .	47,61 0/0	3,38 0/0	17,11 0/0
DIFFÉRENCES . . .	<u>0,05 0/0</u>	<u>0,11 0/0</u>	<u>0,28 0/0</u>

**Ether éthylique de la
diméthylhydroquinonephthaléine.**



Conduit par l'idée qu'une augmentation du poids moléculaire entraîne une augmentation de stabilité de ces corps, nous avons préparé l'éther éthylique de ce corps, en l'éthérifiant par l'alcool éthylique de la façon indiquée précédemment.

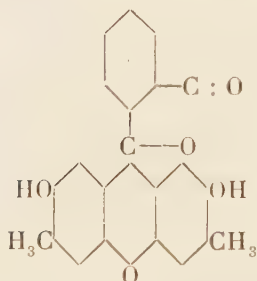
En exposant deux solutions filtrées de même concentration, l'une de l'éther méthylique, l'autre de l'éther éthylique, nous avons constaté que la première commence à se troubler au bout de quelques heures, alors que l'autre est restée limpide pendant cinq jours.

Le dosage du platine dans un sel double du chlorhydrate de l'éther éthylique de la diméthylhydroquinonephthaléine a donné comme résultat :

Quantité calculée de Pt.	16,44 o/o
Quantité trouvée.	16,38 o/o
DIFFÉRENCE.	<u>0,06 o/o</u>

Nous n'avons pas réussi à préparer l'éther amylique en raison des difficultés rencontrées pour éliminer l'alcool amylique.

Toluhydroquinonephtaléine.



La condensation de la toluhydroquinone et de l'anhydride phtalique se fait assez bien et sans trop de difficultés si on chauffe un mélange intime d'une molécule d'anhydride et deux molécules de toluhydroquinone avec une quantité deux à trois fois plus grande de chlorure stannique et si on évite que la température dépasse 100 degrés.

La réaction est terminée en douze heures. A une température plus élevée, il se produit des réactions secondaires gênantes ; la toluhydroquinone commence à se polymériser et le rendement est réduit de façon sensible.

La purification se fait mieux si on enlève l'excès de toluhydroquinone et d'anhydride phtalique par l'eau chaude ; mais alors il faut ensuite laisser refroidir car cette phtaléine n'est pas absolument insoluble dans l'eau bouillante.

On fait ensuite cristalliser plusieurs fois dans l'alcool à 50 degrés en filtrant chaque fois au noir animal. On obtient ainsi finalement la phtaléine sous forme de petites aiguilles incolores, un peu soluble dans l'eau bouillante très facilement soluble dans l'acide acétique et dans l'alcool.

Son point de fusion est à 298-300 degrés.

Analyse : La combustion de 0 gr. 1430 de cette phtaléine, desséchée à 110 degrés et bien pulvérisée, a donné :

0 gr. 3819 de CO_2

0 gr. 0614 de H_2O

ce qui, en supposant le corps : $\text{C}_{22} \text{H}_{16} \text{O}_5$ (formule X) donne

	C	
Quantités calculées	73,33 o/o	5,47 o/o
Quantités trouvées	72,83 o/o	3,77 o/o
DIFFÉRENCES.	<u>0, 5 0/0</u>	<u>0, 3 0/0</u>

En solution alcaline, cette phtaléine est d'abord violet foncé, mais perd rapidement sa couleur. Sous l'action des acides minéraux, il se produit des sels d'oxonium, qui sont moins hydrolysés par l'eau que ceux donnés par l'hydroquinonephtaléine.

La dissolution dans l'acide sulfurique concentrée se présente avec une teinte orangé rougeâtre ; sous l'action de l'eau, la séparation de la lactone ne se produit que partiellement, la solution conservant sa couleur orangé foncé.

On obtient le chlorhydrate cristallisé en aiguilles rouges, lorsqu'on verse l'acide chlorhydrique concentré

dans une solution concentrée de la phtaléine dans l'alcool. On filtre à la trompe, lave avec de l'eau acidulée par l'acide acétique, et dessèche dans un dessiccateur renfermant de la chaux sodée.

Dosage du chlore. — Pour déterminer avec précision la constitution du chlorhydrate, nous avons effectué un dosage du chlore de la façon suivante :

Le chlorhydrate obtenu comme il vient d'être indiqué a été purifié par plusieurs cristallisations, puis desséché jusqu'à ce que son poids reste constant, de façon que l'acide chlorhydrique libre soit complètement absorbé par la chaux sodée.

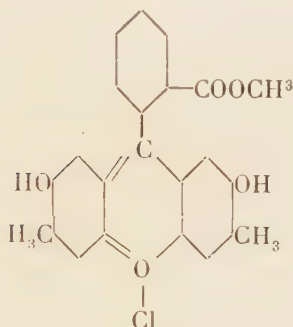
Dans un becher on a dissous 0 gr. 1489 de ce chlorhydrate dans l'eau acidulée par l'acide azotique. L'azotate formé peu soluble s'est précipité, il a été filtré et on a lavé soigneusement le filtre à l'eau acidulée par l'acide azotique. Dans la solution, on a précipité alors le chlore par l'azotate d'argent. On a ainsi obtenu 0 gr. 0532 de chlorure d'argent.

La quantité de chlore par molécule est ainsi la suivante :

Quantité calculée	8,95 0/0
Quantité trouvée	8,88 0/0
DIFFÉRENCE.	<u>0,07 0/0</u>

En général, on observe que tous les sels dérivés de la toluhydroquinone sont un peu moins solubles que ceux de l'hydroquinonephtaléine, phénomène qui favorise leur préparation.

**Sels d'éther méthylique
de la toluhydroquinonephtaléine.**



Pour préparer le chlorhydrate on peut employer la méthode d'éthérification de Green et King, par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique, avec addition de quelques gouttes d'acide sulfurique, ou encore la méthode que nous avons employée et indiquée à propos de l'éther méthylique de l'hydroquinonephtaléine, avec le diméthylsulfate. Dans le cas où on préfère la première méthode, on obtient un sel plus pur en chassant l'alcool par un vif courant d'air que l'on dirige sur la solution placée dans une cuvette peu profonde et fortement agitée.

On purifie en dissolvant les cristaux rouges ainsi obtenus dans une assez grande quantité d'eau et en précipitant à nouveau par l'acide chlorhydrique concentré ou par le chlorure de sodium pur à l'état solide.

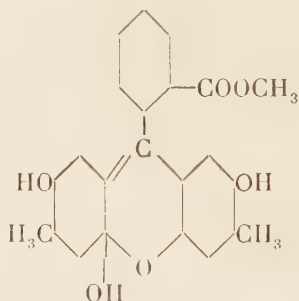
Le chlorhydrate est peu soluble dans l'eau froide; il l'est davantage dans l'eau chaude. La solution orangé rouge a une saveur bien amère, chauffée fortement

et longuement elle ne donne que quelques flocons de phtaléine lactonique.

Si dans une solution aqueuse on ajoute un peu de chloroforme, puis d'acétate de soude, en agitant de suite et vivement, la base violet foncé qui se forme se dissout complètement dans le chloroforme. Cette solution dans le chloroforme, séparée de l'eau et abandonnée quelques heures, se décolore en précipitant de menus cristaux presque noirs.

L'éther de l'hydroquinonephtaléine présente ce même phénomène, mais la solution chloroformique foncée se décolore bien plus rapidement, en quelques minutes.

Ces bases colorées ont sûrement une constitution très voisine de celle des sels ; ce sont probablement des quinoles, ayant, par exemple, la formule suivante :



Si l'on essaie de dissoudre, dans le chloroforme, la base préalablement précipitée par le bicarbonate ou l'acétate de soude, on reconnaît qu'elle est devenue complètement insoluble. Ce précipité, insoluble dans le chloroforme, est peut-être une modification poly-

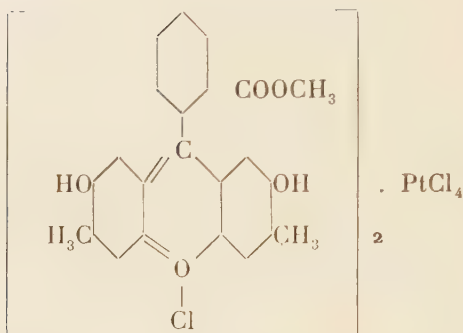
mère ; peut-être aussi est-il formé d'anhydrides de la nature d'une quinhydrone (comp. formule, p. 31) réunis de façon mal connue, l'hydroquinone et la quinone dans une quinhydrone.

Malheureusement, l'instabilité de ces produits ne permet pas l'étude de ces phénomènes par l'analyse, étant donné, surtout pour l'hydroquinonephthaléine, que l'éther est trop vite saponifié sous forme de lactones.

Ces faits prouvent néanmoins, de façon certaine, que le passage des sels colorés à la base carbinol incolore de la phtaléine libre ne s'opère pas directement, comme le suppose Baeyer, par la simple variation de la nature d'une liaison, mais qu'il est le résultat d'une série de modifications donnant naissance à des corps intermédiaires.

Nous rencontrerons encore chez les benzéines de semblables phénomènes.

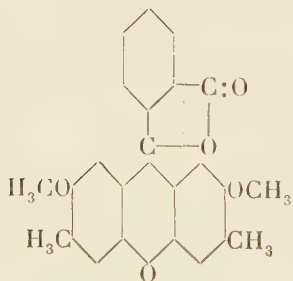
Le *chloroplatinate* s'obtient à partir de la solution du chlorhydrate sous forme de gros cristaux grenats, presque insolubles dans l'eau. On le passe au dessiccateur avant d'en faire l'analyse. Cette dernière, pour 0 gr. 0936 de sel, a donné 0 gr. 0158 de Pt., alors que la proportion calculée d'après la formule $(C_{28}H_{19}O_5)_2 Pt.Cl_6$.



A donné	16,83 o/o
A trouvé	16,82 o/o
Soit une différence de .	<u>0,01 o/o</u>

Dans l'acide sulfurique, cet éther donne une solution dont la teinte orangée n'est pas sensiblement modifiée par l'eau.

Dimethyltolubhydroquinonephthaléine.



On l'obtient par réaction de l'iodure de méthyle sur une solution alcaline de tolubhydroquinonephthaléine. Il

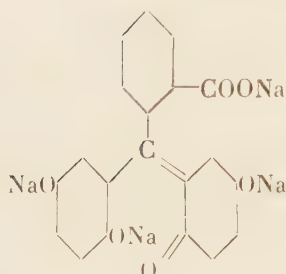
est nécessaire de s'assurer que la solution reste bien alcaline car, sinon, le rendement serait aussi diminué dans ce cas par la formation de produits de polymérisation. Une fois l'éthérification terminée, l'excès d'iodure de méthyle est chassé en chauffant le ballon ouvert, jusqu'à ce que toute odeur d'iodure ait disparu.

Le produit est filtré, lavé à l'eau alcaline chaude et purifié par cristallisation dans le benzol.

On obtient des cristaux incolores, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, le benzol, l'acide acétique. Leur point de fusion est vers 270, mais on ne l'atteint qu'après un commencement de décomposition.

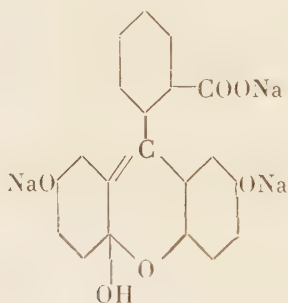
Par l'action des acides minéraux, ce corps donne des sels d'oxonium jaune rougeâtre, fortement hydrolysés par l'eau. Nous ne l'avons pas analysé, parce qu'il ne présente que l'intérêt d'un corps intermédiaire permettant d'obtenir par éthérification l'éther méthylique suivant.

En outre, le fait que la solution alcaline décolorée des phtaléines peut être transformée en éther par n'importe quel radical homologène, sans rupture de la liaison qui unit l'oxygène avec le deuxième noyau, vient à l'encontre de l'hypothèse de Baeyer suivant laquelle la solution alcaline violet foncé se forme avec rupture de cette liaison probablement constituée comme suit :



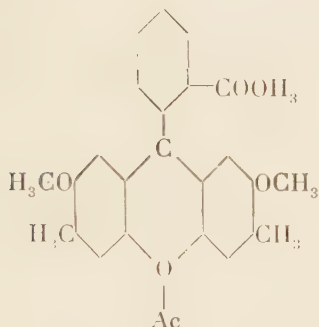
On devrait supposer pour cela que cette liaison est d'abord rompue par une faible quantité d'alcali (la solution colorée), puis refermée par une plus forte proportion de ce dernier (la solution décolorée), ce qui est douteux.

Il est plus probable que les sels de la solution violette ont une constitution quinoléique, telle que la suivante :



ou que ce sont des sels d'une quinhydrone, hypothèse qui est aussi très plausible en ce qui concerne la phénolphtaléine et ses analogues.

**Sels de l'éther méthylique
de la diméthyltoluhydroquinonephtaléine.**



On prépare le chlorhydrate par l'éthérification de la diméthyltoluhydroquinonephtaléine avec l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique gazeux et sec. L'opération se fait très facilement en une heure, en opérant au bain-marie. Il est avantageux d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique avant de faire passer le gaz chlorhydrique. On chasse ensuite l'alcool par un courant d'air en agitant la solution et on précipite le sel par l'azotate de sodium. On filtre le précipité, on le dissout à nouveau dans l'eau chaude et enfin on le précipite une seconde fois par l'acide chlorhydrique concentré.

On obtient ainsi le chlorhydrate pur sous forme de petits cristaux orangés, facilement solubles dans l'eau, avec laquelle ils donnent une solution limpide et stable, de saveur très amère, qui se conserve longtemps sans se troubler.

Par suite de ces propriétés, ce produit constitue une matière colorante qui teint le coton tanné en une couleur d'un brun très vif, plus jaune que celle obtenue à l'aide de la benzéine. Cette couleur résiste complètement au savonnage.

Ce sel est insoluble dans l'éther et dans le benzène. Si, à sa solution aqueuse, on ajoute du bicarbonate ou de l'acétate de sodium, elle prend une teinte un peu plus jaune en conservant sa saveur amère sans donner aucun précipité. A la longue cependant, elle se décolore par suite de la saponification de l'éther.

L'acide sulfurique concentré réagissant sur le chlorhydrate donne une solution orange rougeâtre avec une fluorescence jaune digne de remarque. En diluant la solution avec de l'eau, on fait disparaître cette fluorescence sans aucun autre changement dans la nuance.

Nous avons déjà indiqué dans les parties générales que l'addition de bicarbonate de soude aux solutions aqueuses de ces sels leur donne une teinte verte et que la liqueur basique ainsi obtenue donne avec le chloroforme un précipité jaune vert.

Pour l'analyse, le chlorhydrate a été préalablement séché au dessiccateur au-dessus de la chaux sodée jusqu'à ce que son poids reste invariable.

Le dosage du chlore a été effectué dans le filtratum du bichromate de l'éther, ce bichromate ayant été obtenu en petites aiguilles rouge grenat très peu solubles par l'action du bichromate de potassium dans la solution aqueuse de chlorhydrate.

Le chlore a été précipité comme d'habitude par l'azotate d'argent.

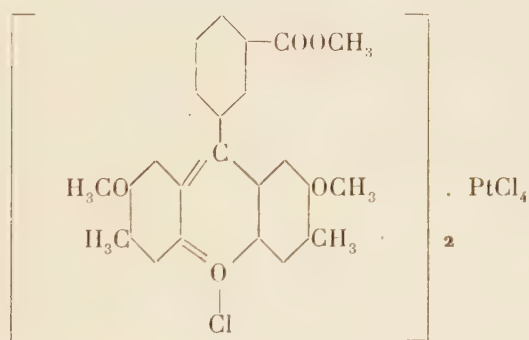
0 gr. 2115 de chlorhydrate ont donné 0 gr. 0700 de Ag CO;

Le calcul sur le sel $C_{25} H_{23} O_5 Cl$ (formule XII).

Donne.	8,09 0/0 Cl
On a trouvé	8,18 0/0 Cl
DIFFÉRENCE	<u>0,09 0/0</u>

Pour l'analyse du chloroplatinate, on a obtenu ce sel double sous forme d'une poudre cristalline rouge et lourde en filtrant la solution de chlorhydrate dans une solution d'acide chloroplatinique. Le précipité, tout d'abord amorphe, devient cristallin au bout de quelque temps, et plus rapidement si on gratte le vase avec un agitateur. On le filtre, puis le sèche dans une étuve à air chaud à 110 degrés.

0 gr. 1430 ont donné 0 gr. 2603 de Cl_2 et 0,0233 de Pt. en calculant sur la formule : $C_{25} H_{23} O_5 Cl$.

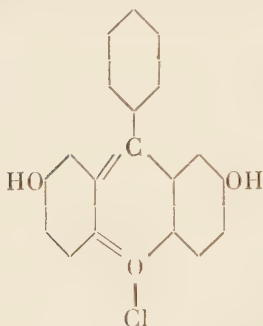


	C	Pt.
On a quantités calculées .	49,42 0/0	16,09 0/0
On a quantités trouvées .	49,64 0/0	16,20 0/0
DIFFÉRENCES	<u>0,22 0/0</u>	<u>0,20 0/0</u>

II

BENZEINES

Hydroquinonebenzéine.



On l'obtient en faible quantité par condensation de l'hydroquinone et du trichlorure benzilique en présence du chlorure de zinc ou du chlorure stanneux. L'excès du trichlorure est chassé par la vapeur de l'eau; le chlorhydrate de la benzéine se dissout alors et peut être obtenu en précipitant par l'acide chlorhydrique.

On peut aussi obtenir la toluhydroquinonebenzéine en petite quantité par ce procédé; mais les rendements sont si mauvais qu'on a cherché une autre méthode de préparation.

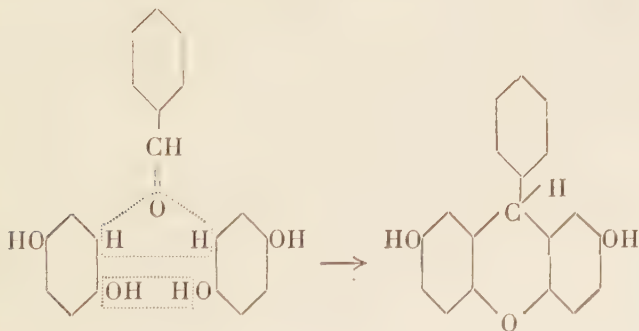
On a été ainsi amené à remplacer le trichlorure par l'aldéhyde benzilique en solution dans l'acide acétique. Par ce procédé, on peut actuellement obtenir ces corps en toutes quantités et facilement.

Voici le détail de la méthode :

On chauffe 10 grammes d'hydroquinone dans 50 grammes d'acide acétique jusqu'à complète dissolution. On laisse ensuite refroidir et on ajoute 5 grammes d'aldéhyde benzilique, puis, goutte à goutte, un mélange en parties égales d'acide acétique et d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'une coloration rouge de la solution annonce le commencement de la réaction. Si on verse trop brusquement le mélange des acides sulfurique et acétique dans le petit ballon dans lequel on opère, on risque de compromettre la réaction et d'obtenir un précipité goudronneux mal défini. La température de la solution ne doit pas trop s'élever, et il est prudent, dans ce cas, de placer le ballon dans la glace ou au moins dans l'eau froide.

On laisse la réaction se continuer d'elle-même à la température ordinaire, elle s'achève en vingt-quatre heures. La masse a été transformée en une pâte cristalline qu'on filtre et lave à l'acide acétique jusqu'à ce que le liquide qui traverse le filtre reste incolore.

Les cristaux incolores restant sur le filtre consistent en un dérivé xanthénique correspondant à la formule :



Pour obtenir la benzéine formée, on additionne la liqueur filtrée de dix fois son volume d'eau ; on porte à l'ébullition, puis filtre la solution chaude pour la séparer des corps résineux qui se forment presque toujours en quantité peu importante dans cette préparation et on la précipite par le chlorure de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré. Le précipité obtenu ne donnant pas encore le corps sous une forme suffisamment pure on achève la purification en répétant ces opérations, c'est-à-dire en dissolvant, filtrant, et précipitant une seconde fois, en employant toujours dans ce cas l'acide chlorhydrique concentré. Le corps est alors assez pur pour être soumis à l'analyse.

La plus grande partie est restée sur le filtre sous forme de dérivé xanthénique, qu'il faut oxyder si on veut le transformer en hydroquinonebenzéine. On la met en suspension dans une quantité dix fois plus grande d'acide acétique, avec du chlorure ferreux en proportion un peu plus faible que celle qui est théoriquement nécessaire. On fait digérer au bain-marie bien bouillant jusqu'à solution presque complète. Il faut éviter d'employer un excès de chlorure ferreux. La solution prend une couleur rouge très foncée. Au bout d'une demi-heure, on la met dans une grande quantité d'eau d'où le chlorhydrate est précipité à l'aide du chlorure de sodium.

Le chlorure ainsi obtenu renferme du fer en plus ou moins grande quantité. Pour le purifier, on le dissout dans l'alcool à 50 degrés et on ajoute dans la solution refroidie, de l'acétate de soude, jusqu'à décoloration complète. Le fer, à l'état de sulfate ou de sel double est

précipité sous forme d'acétate basique qu'on filtre. Dans la solution claire, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique concentré qui reforme le chlorhydrate, jusqu'à ce que la nuance ne s'accroisse plus. En même temps, le chlorhydrate pur de l'hydroquinonebenzéine commence à se séparer en petits cristaux rouges très foncés et brillants.

En opérant ainsi, le rendement obtenu est d'au moins 70 à 80 pour 100 de la quantité théorique.

Ce chlorhydrate est soluble dans l'eau chaude en donnant une solution rouge, mais en étant hydrolysé partiellement. Comme le carbinol produit est assez soluble dans l'eau, la solution reste limpide et l'hydrolyse ne se manifeste que par une décoloration partielle de la liqueur qui devient d'un rouge plus clair. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique la ramènent au rouge foncé.

Avec les alcalis faibles, tels que l'acétate ou le bicarbonate de soude, on obtient immédiatement le carbinol qui est ici soluble dans l'eau; mais on peut aussi observer dans ce cas, pendant un instant, une coloration violette due aux corps intermédiaires.

C'est là une différence avec les sels de la toluhydroquinonebenzéine, étudiés ci-après, et qui montrent une grande disposition à donner une forme colorée de la base. Ici, on n'obtient cette base colorée, partiellement qu'en chauffant longtemps la base carbinol.

Par l'acétate de soude et le chloroforme, on n'obtient pas une solution colorée de ce dernier, mais seulement une décoloration de la liqueur, et une précipitation d'une très petite quantité de la base noire.

La solution n'a aucune saveur. Dans l'acide sulfurique, la solution du chlorhydrate est jaune rougeâtre et un peu fluorescente; additionnée d'eau, elle devient un peu plus rouge foncé.

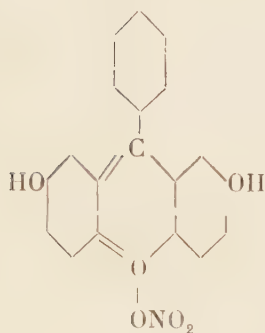
Pour doser le chlore du chlorhydrate, on a desséché celui-ci sur la chaux sodée jusqu'à poids constant. On en a dissous 0 gr. 3940 dans l'eau chaude puis on a acidulé à l'acide azotique. Le nitrate presque insoluble dans l'eau, a donné un précipité qui a été filtré et lavé avec de l'eau chaude acidulée à l'acide nitrique. Dans la filtration, le chlore a été, comme toujours, déterminé par l'azotate d'argent. On a obtenu 0 gr. 1792 d'Ag Cl, soit :

11,01 o/o de Cl alors que la quantité calculée sur la	
formule $C_{19} H_{13} O_3$ est	10,94 o/o de Cl.
DIFFÉRENCE	<u>0,07 o/o.</u>

Le nitrate obtenu par ce procédé est absolument pur sous forme d'aiguilles cristallines. Pour l'analyse, on le dessèche dans le vide en présence de la chaux sodée.

0 gr. 1550 ont donné 0 gr. 3665 de Cl^2 .
et 0 gr. 0608 de H_2O .

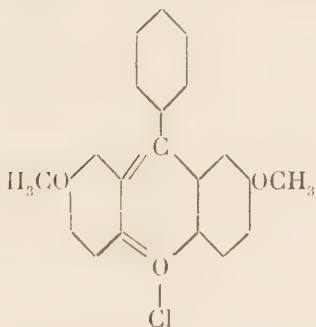
En calculant d'après la formule $C_{19} H_{13} O_3 NO_3$.



on a eu les résultats suivants :

	C	H
Quantités calculées . .	64,94 o/o	3,70 o/o
Quantités trouvées . .	64,49 o/o	4,38 o/o
DIFFÉRENCES . .	<u>0,46 o/o</u>	<u>0,58 o/o</u>

Diméthylhydroquinonebenzéine.



Nous avons préparé la diméthylhydroquinonebenzéine en étherifiant par l'iodure de méthyle la solution alcaline incolore de l'hydroquinonebenzéine. Pour cette étherification, les quantités employées étaient les

suivantes. Une molécule de chlorhydrate d'hydroquinonebenzéine mi-partie dissoute, mi-partie en suspension, était mélangée avec quatre molécules de soude caustique solide et pure. On attend que tout soit dissous, puis pour chaque gramme de chlorhydrate on ajoute environ 4 grammes d'iodure de méthyle. On chauffe au bain-marie bouillant, en faisant communiquer le réfrigérant avec un tube qui plonge dans un vase renfermant du mercure.

La réaction est terminée en trois heures ; l'excès d'iodure de méthyle a été chassé par distillation. Le précipité formé du diméthyléther est filtré, lavé avec une solution chaude de soude caustique, puis rincé avec de l'eau. Le précipité est alors traité par l'acide chlorhydrique à 10 pour 100 et chaud, jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus une solution rouge. La solution de chlorhydrate ainsi obtenue est rouge sang. Après une exposition de vingt-quatre heures qui permet la séparation de petites quantités de corps goudronneux, elle est filtrée, puis neutralisée par le bicarbonate de soude. La base se précipite alors sous forme volumineuse et presque pure.

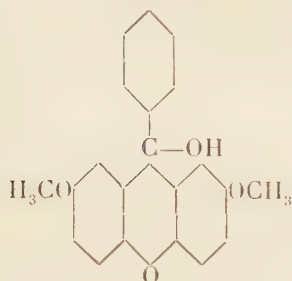
On la purifie par cristallisation dans la ligroïne. Son point de fusion est voisin de 143° . En suspension dans l'eau, elle fond à 100 degrés.

Pour l'analyse, les cristaux incolores ont été séchés à 100 degrés à l'étuve.

0 gr. 1503 ont donné : 0 gr. 4175 de Cl^2 .

et 0 gr. 0743 de H^2O .

En calculant d'après la formule $\text{C}_{20} \text{H}_{18} \text{O}_4$



on a eu :

	C	H
Quantités calculées . .	75,45 o/o	5,39 o/o
Quantités trouvées . .	75,75 o/o	5,49 o/o

La plupart des sels de cet éther sont facilement solubles dans l'eau acidulée avec quelques gouttes de n'importe quel acide ; quelques-uns sont même déliquescents. Par l'eau, ils sont bientôt hydrolysés partiellement en donnant des flocons de carbinol. Ils n'ont aucune saveur amère.

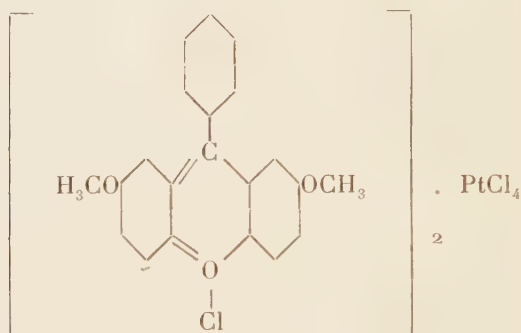
Dans l'acide sulfurique la solution du chlorhydrate est jaune rougeâtre, nuance qui n'est pas sensiblement altérée par l'eau.

On obtient le chloroplatinate qui cristallise en lamelles rouge grenat, en filtrant une solution acidulée du chlorhydrate dans une solution d'acide chloroplatinique.

Pour l'analyse, on le filtre au bout de quelques heures et on dessèche au dessiccateur sur la chaux sodée.

0 gr. 1248 ont donnée 0 gr. 2155 de Cl_2
 0 gr. 0456 d' H_2O
 et 0 gr. 0228 de Pt.

En calculant sur la formule : $(C_{21}H_{12}O_3)_2 Pt. Cl_6$

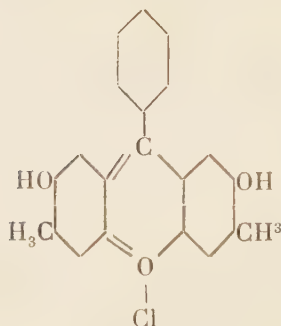


on a eu :

	C	H	Pt.
Quantités calculées :	48,36 o/o	3,26 o/o	18,71 o/o
— trouvées :	47,69 o/o	4,06 o/o	19,07 o/o

Nous n'avons pas obtenu de forme colorée de la base pour cette diméthylhydroquinonebenzéine.

Toluhydroquinonebenzéine.



Nous avons obtenu le chlorhydrate de cette benzéine

par la condensation de la toluhydroquinone et d'aldéhyde benzilique en solution acétique avec un peu d'acide sulfurique.

On dissout une molécule de toluhydroquinone dans l'acide acétique, en chauffant; après refroidissement, on ajoute un peu plus d'une molécule d'aldéhyde benzilique, puis, comme pour l'hydroquinonebenzéine, on verse goutte à goutte et en agitant un mélange à parties égales des acides sulfurique et acétique. On abandonne pendant vingt-quatre heures.

La condensation est très nette; une petite partie s'oxyde jusqu'à la benzéine définitive; la plus grande partie reste précipitée sous forme de petits cristaux, dérivés du xanthène, dont l'oxydation se fait absolument de la même façon que pour l'hydroquinonebenzéine, avec le chlorure ferreux. Nous ne répèterons pas en détail cette phase de l'opération.

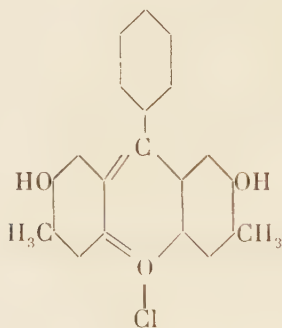
Le chlorhydrate obtenu, soit en précipitant la liqueur filtrée rouge du xanthène, soit en oxydant celui-ci, est purifié par cristallisation dans une quantité limitée d'alcool, puis lavé avec un mélange à parties égales d'alcool à 50 degrés et d'acide chlorhydrique, ce dernier destiné à éviter une solution trop forte et pour enlever les dernières traces de fer. On obtient ainsi des cristaux brillants de couleur brun rougeâtre foncé. Ils sont solubles dans l'eau, en donnant une solution limpide qui a pu être conservée deux mois sans se troubler. La couleur de cette solution est d'un orangé intense. Cette solution possède une saveur amère bien caractérisée.

Dans l'acide sulfurique, le chlorhydrate de cette

toluhydroquinonebenzéine se dissout en donnant une couleur jaune rougeâtre, la solution présentant une fluorescence jaune remarquable.

Pour l'analyse, le chlorhydrate a été pulvérisé puis séché au dessiccateur sur la chaux sodée.

On en a dissous 0 gr. 02660 dans l'eau, puis on l'a précipité par le bicarbonate de soude, sous forme de la base colorée, qui a été filtrée et bien lavée. Dans la liqueur filtrée, acidulée par l'acide azotique, le chlore a été précipité à l'état de chlorure d'argent, dont on a obtenu 0 gr. 1075. Cette quantité correspond à 9,99 pour 100 de Cl. alors que la quantité calculée sur la formule $(C_{21}H_{21}O_3) Cl$,



Est de	10,07 o/o
On a trouvé	9,99 o/o
DIFFÉRENCE.	<u>0,08 o/o</u>

Nous avons déjà indiqué dans la première partie que ce chlorhydrate est une véritable matière colorante qui teint le coton tanné dans une solution aqueuse.

Si l'on agite la solution aqueuse de ce chlorhydrate avec du chloroforme et du bicarbonate de soude, le

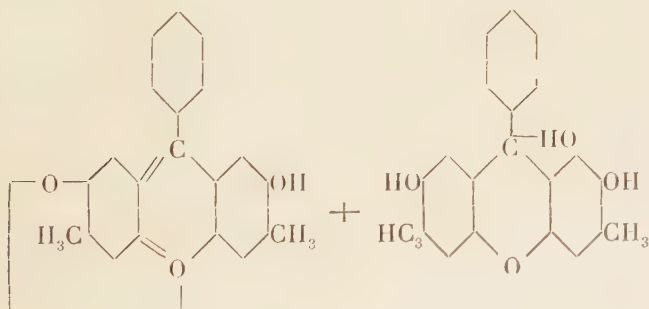
chloroforme se colore en rouge très foncé. Cette coloration disparaît en quelques instants et il se produit un précipité d'une base colorée en noir.

Si l'on ne fait agir sur la solution aqueuse du chlorhydrate que le bicarbonate en léger excès, on obtient immédiatement la précipitation complète de la base sous forme d'une masse noire de cristaux microscopiques, légèrement verts-violet et rendant la solution un peu fluorescente. Cette masse cristalline est insoluble dans tous les dissolvants essayés.

La précipitation est tellement complète que si on acidule la liqueur filtrée, on ne peut observer aucune coloration.

Les résultats obtenus à l'analyse font supposer que vraisemblablement la base noire a la constitution d'un anhydride parce qu'on a toujours obtenu une plus grande quantité de carbone que celle correspondant au carbinol.

Les nombres correspondent approximativement à une quinhydronne formée d'une molécule de carbinol et d'une molécule de la base anhydride quinonique suivant la formule :



La substance a été séchée au dessiccateur pour les analyses I et II, et à 100 degrés à l'étuve pour l'analyse III.

I.	o gr. 1770	ont donné	o gr. 5012	de Cl_2	et	0,0844	d' H_2O
II.	o gr. 1202	—	o gr. 3419	de Cl_2	—		
III.	o gr. 1400	—	o gr. 4049	de Cl_2	et	0,0646	d' H_2O

ce qui correspond à

I.	77,22 o/o de C	II.	77,47 o/o de C	III.	78,80 o/o de C
	5,29 o/o d'H		—		5,12 o/o d'H

les quantités calculées étant :

	Aninhydrone	Carbinol	Anhydride
C . .	77,53 o/o	75,44 o/o	79,77 o/o
H . .	5,22 o/o	5,99 o/o	5,03 o/o

En tous cas, la constitution de ces corps n'est pas encore suffisamment connue pour donner des déterminations précises.

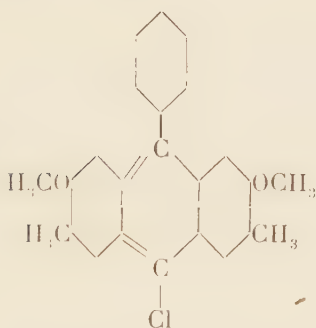
Ils se rapprochent évidemment beaucoup des sels colorés puisqu'ils redonnent ces sels colorés avec des acides même très étendus.

Si, dans une solution aqueuse du chlorhydrate de toluhydroquinonebenzéine, on ajoute doucement un peu d'une solution étendue de soude caustique, on obtient d'abord la base dans sa forme noire, puis avec un peu plus d'alcali, on a une solution violette; en augmentant encore la quantité d'alcali, on observe, enfin, que la solution se décolore peu à peu pour devenir finalement incolore.

Si, au contraire, on ajoute alors goutte à goutte de l'acide chlorhydrique étendu, on observe ces mêmes

phénomènes dans l'ordre inverse. Il se forme d'abord la solution violette précédente qui donne ensuite un précipité de base noire, laquelle, enfin, une fois neutralisée, régénère le sel coloré rouge.

Diméthyltoluhydroquinonebenzéine,



Ce corps n'a été préparé que pour compléter cette catégorie de corps; il ne peut plus par lui-même présenter rien de nouveau, la stabilité étant déjà suffisamment atteinte chez le précédent.

La préparation présente d'ailleurs des difficultés, parce qu'en étherifiant la toluhydroquinonebenzéine par l'iodure de méthyle en solution alcaline, on obtient une grande quantité d'un produit brun qui est probablement un polymère du diéther; aussi, le rendement est pratiquement insuffisant.

On ne sait encore rien sur la constitution de ce composé vraisemblablement polymérisé.

Il se forme surtout au moment où le diéther, lavé

comme son analogue avec une solution alcaline, est traité par l'acide chlorhydrique à 10 pour 100. C'est pourquoi on ne pourrait de cette manière obtenir ce diéther.

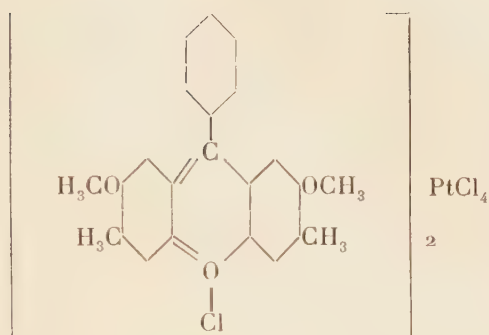
On l'a encore obtenu dans de meilleures conditions si on agite toute la solution après éthérification et avec le diéther qu'elle contient dans l'éther ordinaire. Le diéther va en solution, et, quand on acidule par l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate du diéther en petits cristaux orangés.

Comme il fallait le prévoir, ce chlorhydrate est soluble dans l'eau sans la moindre hydrolise, en donnant une solution de couleur orangé rougeâtre, et il est presque complètement précipité par l'acide chlorhydrique, sous forme de petites aiguilles cristallines rouge de chrome.

La solution aqueuse a une saveur très amère. Si on agite ce chlorhydrate avec l'acétate de soude et le chloroforme, ce dernier prend une teinte verte; quand il est évaporé, il reste de petits cristaux de carbinol d'aspect fluorescent.

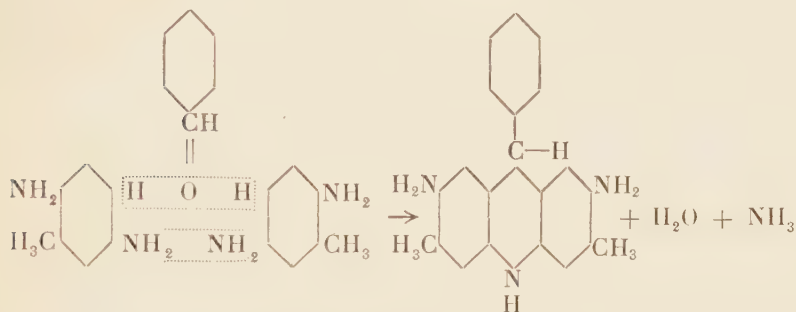
Avec l'acide sulfurique, la solution obtenue est orangée avec une fluorescence jaune bien remarquable.

Le chloroplatinate se présente en cristaux grenat, presque insolubles dans l'eau. Pour l'analyse, on l'a desséché à l'étuve à 110 degrés.



0 gr. 0179 du sel double ont donné 0 gr. 0032 de Pt,
 soit 17,87 o/o
 En calculant sur $(\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_3)_2 \text{Pt. Cl}_6$, on a . . 17,79 o/o
 DIFFÉRENCE 0,08 o/o

La solution devient rouge avec une fluorescence considérable. Le précipité donné par le sel marin présente toutes les propriétés des acridines, à la famille desquelles il appartient sans aucun doute.



En outre, il présente dans ses propriétés et ses réactions une analogie si frappante avec la phtaléine et surtout avec la benzéine de la toluhydroquinone, que le parallélisme dont on a parlé au début de ce travail, entre les dérivés de l'azoxonium, de l'azothionium et du carboxonium, doit être étendu encore aux acridines.

Les essais de condensation avec le paramidophénol préalablement acétylé n'ont donné aucun résultat.

Il en est de même des tentatives faites avec le paramidophénol et l'anhydride phtalique. Enfin, il n'a été également obtenu aucun résultat dans nos essais de remplacement du groupement OH par le groupement AzH₂ chez les phtaléines et les benzéines, par ébullition de leur solution avec de l'aniline et du sel d'aniline.

CONCLUSIONS

Les résultats des travaux que nous venons d'exposer peuvent être condensés et résumés ainsi qu'il suit :

I. — Les propriétés de l'hydroquinonephtaléine ont été précisées sur certains points, surtout en ce qui concerne son attitude vis-à-vis des alcalis et des acides. Avec les derniers, elle donne des sels d'oxonium dont la solution est très instable.

II. — Éthérifiée par le diméthylsulfate, l'hydroquinonephtaléine donne le monoéther, dont les sels sont d'une stabilité assez grande, due à la neutralisation du groupement carboxylique.

III. — L'éthérification par l'iodure de méthyle donne le diéther, lequel, déjà connu, est seulement en lui-même d'une importance secondaire.

IV. — Le diéther éthérifié par l'alcool méthylique et l'acide chlorhydrique gazeux conduit au triéther, lequel a pu être obtenu de façon pratique. Il donne avec les acides des sels dont la stabilité n'est pas encore suffisante pour qu'ils puissent servir de matières colorantes.

V. — La toluhydroquinone peut être condensée avec l'anhydride phtalique en présence du chlorure stannique en donnant la toluhydroquinonephtaléine.

La solution des sels d'oxonium produit par cette dernière ont une stabilité comparativement bien plus grande que celle des sels correspondants de l'hydroquinonephtaléine.

VI. — En étherifiant la toluhydroquinonephtaléine par l'iodure méthylique et ensuite par l'alcool, et l'acide sulfurique par les procédés indiqués, à quelques détails près, pour l'hydroquinonephtaléine, on obtient finalement le triéther. Les sels qu'il donne avec les acides présentent d'intéressantes propriétés (vis-à-vis du bicarbonate, de l'acétate de soude avec ou sans chloroforme) et sont très stables. Ils teignent le coton tanné.

VII. — Par condensation de l'hydroquinone avec l'aldéhyde benzilique, on a obtenu la benzéine, qui donne des sels colorants, mais dont les solutions sont encore instables.

VIII. — L'hydroquinonebenzéine étherifiée par l'iodure de méthyle en solution alcaline donne le diéther, dont les sels en solution sont peu à peu hydrolysés.

IX. — La toluhydroquinonebenzéine, obtenue par condensation de la toluhydroquinone avec l'aldéhyde benzilique, donne des sels complètement stables, véri-

tables matières colorantes par lesquelles le coton tanné est teint en brun, la teinture résistant même au savonnage. Leurs solutions sont stables, et amères comme celles des sels d'ammonium.

X. — Par nos travaux, un moyen a été trouvé pour donner aux colorants de la catégorie du « carboxonium » la stabilité et la solubilité exigées d'une matière colorante.

Au point de vue théorique, une nouvelle preuve a été donnée de la basicité de l'oxygène tétravalent, de l'« onium ». De nouveaux colorants basiques ont été obtenus, complètement privés d'azote, leur basicité ne pouvant être attribuée qu'à l'oxygène.

Une suite de corps inconnus jusqu'alors ont été obtenus et étudiés.

Enfin l'importance de la position para au carbone, fondamentale sur la basicité de l'oxonium, a été établie.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

*Méthodes pratiques de fixation des matières colorantes
sur les textiles.*

Lu et accepté :

Les Membres du Jury,

LÉO VIGNON,

F. COUTURIER,

L. MEUNIER.

Vu et approuvé :

Le Doyen

de la Faculté des Sciences,

C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 29 Novembre 1910,

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,

P. JOUBIN.

